

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-151871

(P2001-151871A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 63/06		C 0 8 G 63/06	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 J 0 2 9

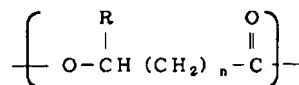
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-342213	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成11年12月1日(1999.12.1)	(72) 発明者	宮本 貴志 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	伊藤 武 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	示野 勝也 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高水酸基濃度を有するオキシ酸系脂肪族ポリエステルおよびオキシ酸系脂肪族ポリエステル組成物

(57) 【要約】

【課題】 オキシ酸系ポリエステル、特に、乳酸系ポリエステルにおいて、イソシアネートなどの架橋反応において優れた架橋性を有する高い水酸基濃度のポリエステルを得る。



(但し、RはH又はC数1〜3のアルキル基を表し、nは1〜4

【解決手段】 構造式(1)の構造単位を含み、かつヒドロキシル基またはカルボン酸基の少なくとも1種以上を1分子中に3個以上含むことを特徴とするオキシ酸系脂肪族ポリエステル。

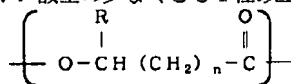
【化1】

(1)

の整数を表す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造式(1)の構造単位を含み、かつヒドロキシル基またはカルボン酸基の少なくとも1種以上\*



(但し、RはH又はC数1〜3のアルキル基を表し、nは1〜4の整数を表す)

【請求項2】 上記構造式(1)の構造単位が共重合されたオキシ酸系ポリエステルであって、ポリマーの構造単位(1)の占める割合が90モル%以上であり、かつカルボキシル基を有するポリエステル(A)と水酸基を1つ以上有する脂肪族系エポキシ化合物(B)とを反応させることにより得られる、水酸基濃度が100〜500eq/10<sup>6</sup>g、還元粘度が0.3〜1.0dl/gの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のオキシ酸系脂肪族ポリエステル。

【請求項3】 構造式(1)の構造単位において、乳酸残基の割合が90モル%以上であり、L乳酸とD乳酸のモル比(L/D)が1〜9の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のオキシ酸系脂肪族ポリエステル。

【請求項4】 請求項1、2、3のいずれかに記載のオキシ酸系脂肪族ポリエステルと架橋剤を含むことを特徴とするオキシ酸系脂肪族ポリエステル組成物。

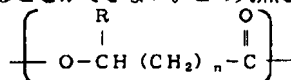
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オキシ酸系ポリエステル、特に乳酸系ポリエステルにおいて、多官能イソシアネートなどとの架橋反応により、硬化度が高く、物性に優れた樹脂組成物を提供することを目的に、高い水酸基濃度を持たせたことを特徴とする脂肪族ポリエステルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般的なオキシ酸重合体は片末端が水酸基、片末端がカルボキシル基であるため、多官能イソシアネートとの架橋反応において、硬化度が高く、物性に優れた樹脂組成物を与えることができない。この欠点を※



【0006】(但し、RはH又はC数1〜3のアルキル基を表し、nは1〜4の整数を表す)

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明におけるポリエステルは、コスト、物性を満足させ、且つ耐水性等において適正な性能を確保するために、ポリマーの構造単位(1)の占める割合が90モル%以上、さらには構造単位(1)において乳酸残基の割合が90モル%以上であることが望ましい。また好ましいL乳酸とD乳酸のモル比(L/D)は1〜9である。L/Dが1以下ではコスト面でマイナスであり、9以上ではトルエン、キシレン等への汎用溶剤への溶解性が著

\*を1分子中に3個以上含むことを特徴とするオキシ酸系脂肪族ポリエステル。

## 【化1】

(1)

※克服するために、エチレングリコール等のジオール類、グリセリン等で末端を封鎖することにより、両末端に水酸基を有することを特徴とするオキシ酸系ポリエステルも開発されているが、未だ十分な架橋性、塗膜物性を与えていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】オキシ酸系ポリエステル、特に、乳酸系ポリエステルにおいて、イソシアネートなどとの架橋反応において優れた架橋性を有する高い水酸基濃度のポリエステルを得る。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、官能基を1分子中に3個以上含むポリエステルを用いることにより、架橋反応性を上げることが可能で、このようなポリエステル樹脂を用いた樹脂組成物は、例えば塗料、インキ等へ使用した場合、極めて優れた塗膜物性、塗膜性能を与える。特に、カルボキシル基を有するポリエステルと水酸基を1つ以上有する脂肪族系エポキシ化合物とを反応させた場合、ポリエステルの水酸基数が増加し、多官能イソシアネートなどとの架橋反応において架橋性が著しく向上することにより、硬化度が高く、物性に優れた樹脂組成物が得られることを見出した。すなわち本発明は、構造式(1)の構造単位を含み、かつヒドロキシル基またはカルボン酸基の少なくとも1種以上を1分子中に3個以上含むことを特徴とするオキシ酸系脂肪族ポリエステルである。

## 【0005】

## 【化2】

(1)

40★しく低下するため、目的とする樹脂の製造及び塗料、インキ等への製品化において不都合を生じる。なお乳酸残基量はNMR、L乳酸とD乳酸のモル比(L/D)は分光光度計で測定される。

【0008】本発明において、オキシ酸系ポリエステルが1分子中に水酸基を3個以上含む場合は、オキシ酸系ポリエステルの水酸基濃度は100〜500eq/10<sup>6</sup>gであることが望ましい。100 eq/10<sup>6</sup>g以下では十分な水酸基濃度が確保できず、硬化度の高い樹脂組成物を得ることが不可能である。また500eq/10<sup>6</sup>g以上では、多官能イソシアネートなどとの架橋反応が著しく進行し、硬化度が高す

ぎるため、得られる樹脂組成物は製品化に適さない。また、本発明において、オキシ酸系ポリエステルが1分子中にカルボン酸基を3個以上含む場合は、オキシ酸系ポリエステルの酸価濃度は100~500eq/10<sup>6</sup>gであることが望ましい。100 eq/10<sup>6</sup>g以下では十分なカルボン酸基濃度が確保できず、硬化度の高い樹脂組成物を得ることが不可能である。また500eq/10<sup>6</sup>g以上では、多官能エポキシ化合物との架橋反応が著しく進行し、硬化度が高すぎるため、得られる樹脂組成物は製品化に適さない。

【0009】本発明で使用されるポリエステルは、使用に耐えうる物性を確保するために、還元粘度が0.3dl/g以上であることが望ましく、十分な溶剤溶解性を得るために1.0dl/g以下であることが望ましい。ここでいう還元粘度とは、ポリマー0.125gをクロロホルム25mlに溶解し、25℃においてウベローデ粘度管を用いて測定した値である。

【0010】本発明において、オキシ酸系ポリエステルが1分子中に水酸基を3個以上含むポリエステルを得る方法としてオキシ酸系ポリエステルがポリ乳酸の場合を例に説明する。3個以上の水酸基を含有するポリ乳酸を得るためには、3個以上の水酸基を持った化合物を開始剤としてラクチドを開環重合させる方法、ラクチドと炭素数2~40の多価カルボン酸、炭素数2~40のポリオール類を共重合させる方法がある。ラクチドと炭素数2~40のジカルボン酸、炭素数2~40のポリオール類を共重合させる方法としては、カルボン酸化合物を開始剤としてラクチドを開環重合させた後に末端のカルボン酸にヒドロキシル基を含有するエポキシ化合物と反応させる方法、水酸基を持った化合物を開始剤としてラクチドを開環重合させた後に末端の水酸基を多価カルボン酸またはカルボン酸無水物と反応させ、さらに、ヒドロキシル基を含有するエポキシ化合物と反応させる方法などが挙げられる。

【0011】また、本発明において、オキシ酸系ポリエステルが1分子中にカルボン酸基を3個以上含むポリエステルを得る方法としてオキシ酸系ポリエステルがポリ乳酸の場合を例に説明する。3個以上のカルボン酸基を含有するポリ乳酸を得るためには、3個以上のカルボン酸基を持った化合物を開始剤としてラクチドを開環重合させる方法、ラクチドと炭素数2~40の多価カルボン酸、炭素数2~40のポリオール類を共重合させる方法がある。ラクチドと炭素数2~40のジカルボン酸、炭素数2~40のポリオール類を共重合させる方法としては、カルボン酸化合物を開始剤としてラクチドを開環重合させた後に末端のカルボン酸にエポキシ化合物特にヒドロキシル基含有エポキシ化合物と反応させ、さらに多価カルボン酸またはカルボン酸無水物（特に3官能以上の多価カルボン酸またはカルボン酸無水物）と反応させる方法、水酸基を持った化合物を開始剤としてラクチドを開環重合させた後に末端の水酸基を3官能以上の多価カルボン

酸またはカルボン酸無水物と反応させる方法などが挙げられる。

【0012】本発明においてオキシ酸系ポリエステルに共重合する多価カルボン酸は、炭素数2~40であることが望ましい。炭素数が40以上では得られる樹脂組成物の物性が十分でなく、例えば塗料、インキ等に用いた場合、塗膜が軟らか過ぎる等の欠点を生じる。同様の理由で、グリコール類、グリセリンについても炭素数が2~40であることが望ましい。

【0013】本発明におけるカルボキシル基を有するポリエステルの原料としては、例えば乳酸の他に、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸、グルコン酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、カプロラクトン、バレロラクトン等のオキシ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、及びグリセリン等が挙げられる。

【0014】本発明において、多価カルボン酸、ポリオールを共重合する方法としては、重合開始時に一括に仕込む方法や、予め重合したポリエステルに加え、末端に反応させる方法等が挙げられ、特に限定はない。しかし低分子量成分の生成を防ぎ、構造及び分子量が均一なオキシ酸系ポリエステルを得るためには、例えばラクチドの開環重合の際、ポリオールを開始剤として一括に仕込み、得られたポリエステルの末端にカルボン酸の無水物を反応させる方法等がより望ましい。反応開始剤として用いられるポリオール類としては、3官能以上のものが好ましい。3官能以上のポリオールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリビニルアルコールオリゴマー、ソルビット、ソルビトール、糖類等が挙げられる。末端に反応させるカルボン酸無水物としては無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。

【0015】開始剤として用いられる酸価以上の多価カルボン酸化合物としては、クエン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アクリル酸オリゴマーなどが挙げられる。

【0016】本発明で使用されるヒドロキシル基を含有するエポキシ化合物としては、2,3-エポキシ-1-プロパノール、3,4-エポキシ-1-ブタノール等が挙げられるが、エポキシ化合物の種類および反応方法については特に限定はない。しかし、低分子量成分の生成を防ぎ、構造及び分子量が均一なポリマーを得るためには、予め得られたポリエステルの末端と反応させる方法が望ましい。

【0017】架橋剤としては、オキシ酸系ポリエステルが1分子中に水酸基を3個以上含むポリエステルの場合は多価イソシアネート化合物が好ましく用いられ、オキシ酸系ポリエステルが1分子中にカルボン酸基を3個以

上含むポリエステルの場合にはエポキシ化合物が好ましく用いられる。

【0018】架橋剤として用いられる多価イソシアネート成分としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 6-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1, 5-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。また、上記ジイソシアネート化合物の3量体など3官能イソシアネート化合物も好適に用いることができる。

【0019】架橋剤として用いられるエポキシ化合物としては、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル、及びそのオリゴマー、オルトフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、及びポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1, 4-グリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

#### 【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、あくまで例示であって本発明はこれに何ら制限されるものではない。

\*い。

#### 【0021】実施例1

DL-ラクチド200部、グリセリン1.2894部、開環重合触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート0.1部のトルエン溶液を4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、190℃で1時間加熱し、開環重合させた。その後、無水コハク酸1.6011部を加え、さらに180℃で15分間反応させた。さらに2,3-エポキシ-1-プロパノール1.184部、トリフェニルホスフィン0.02部を加え、180℃で1時間反応させて、ポリエステル(1)を得た。得られたポリエステルの物性を表1に示す。

【0022】得られたポリエステル(1)100部と、ヘキサメチレンジイソシアネート0.336部、ジブチルスズラウレート0.02部、トルエン100部をフラスコに仕込み、80℃で5時間反応させ、ウレタン系ポリマー(1)を得た。得られたウレタン系ポリマーのゲル分率を表2に示す。

#### 【0023】実施例2

DL-ラクチド200部、グリセリン1.2894部、開環重合触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート0.1部のトルエン溶液を4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、190℃で1時間加熱し、開環重合させた。その後、無水コハク酸1.6011部を加え、さらに180℃で15分間反応させた。さらに2,3-エポキシ-1-プロパノール1.184部、トリフェニルホスフィン0.02部を加え、180℃で1時間反応させた。これに、無水コハク酸3.36部を加え、さらに180℃で15分間反応させた後、2,3-エポキシ-1-プロパノール2.4864部、トリフェニルホスフィン0.02部を加え、180℃で1時間反応させ、ポリエステル(2)を得た。得られたポリエステルの物性を表1に示す。

【0024】得られたポリエステル(2)100部と、ヘキサメチレンジイソシアネート0.672部、ジブチルスズラウレート0.02部、トルエン100部をフラスコに仕込み、80℃で5時間反応させ、ウレタン系ポリマー(2)を得た。得られたウレタン系ポリマーのゲル分率を表2に示す。

#### 【0025】比較例

DL-ラクチド200部、グリセリン1.2894部、開環重合触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート0.1部のトルエン溶液を4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、190℃で1時間加熱し、開環重合させてポリエステル(3)を得た。得られたポリエステルの物性を表1に示す。

【0026】ポリエステル(3)を用い、実施例1と同様の手法でウレタン系ポリマー(3)を得た。得られたウレタン系ポリマーのゲル分率を表2に示す。

#### 【0027】

#### 【表1】

	乳酸残基 (%)	D/L 比	水酸基濃度 (eq/10 <sup>3</sup> g)	還元粘度 (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)
実施例(1)	98.7	1	168	0.55	52
実施例(2)	97.3	1	336	0.55	51
実施例(3)	99.9	1	85	0.58	51

#### 【0028】

※50※【表2】

(5)

特開2001-151871

7

8

	ゲル分率
実施例 1	70
実施例 2	90
比較例	35

【0029】

【発明の効果】本発明のオキシ酸系脂肪族ポリエステルは、水酸基濃度を増加させたことにより、多官能イソシ

アネートとの架橋反応が著しく進行するため、硬化度が高く物性に優れたウレタン系ポリマーを得ることができる。得られたウレタン系ポリマーを、例えば塗料、接着剤、インキ等のバインダー樹脂として用いた場合、極めて優れた塗膜物性を与える。本発明の共重合ポリエステルは完全生分解性であり、使用後は適正な速度で分解するため、環境に残留しない。

---

フロントページの続き

(72)発明者 堀田 泰業  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内  
(72)発明者 柴崎 都子  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J002 CD012 CD032 CD052 CD082  
CD102 CD132 CD142 CF181  
CF191 ER006 FD142 FD146  
GH01 GJ01  
4J029 AA02 AB02 AB05 AC01 AC02  
AD01 AD02 AD03 AD10 AE11  
AE13 AE17 BA03 BA08 CA02  
CA04 CA06 CB04A EA02  
EA03 EA05 EG07 EG09 EH03  
FC01 FC03 FC05 FC08 FC17  
FC35 FC36 GA13 HA01 HB01  
HB06 JB242 JC152 JE012  
JE072 JE092 JE152 KH01